

PCT

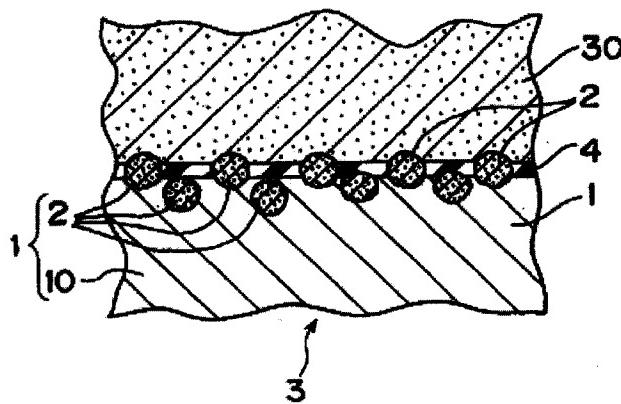
D2
世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H01G 9/008, 9/04	A1	(11) 国際公開番号 WO99/38177
		(43) 国際公開日 1999年7月29日(29.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00228		(81) 指定国 AU, KR, US, 歐州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)
(22) 国際出願日 1999年1月22日(22.01.99)		添付公開書類 国際調査報告書
(30) 優先権データ 特願平10/11077 1998年1月23日(23.01.98) JP 特願平10/11078 1998年1月23日(23.01.98) JP		
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka, (JP)		
(72) 発明者 ; および (73) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 野中誠治(NONAKA, Seiji)[JP/JP] 〒567-0867 大阪府茨木市大正町6-28-601 Osaka, (JP) 棚橋正和(TANAHASHI, Masakazu)[JP/JP] 〒545-0035 大阪府大阪市阿倍野区北畠1-11-20 Osaka, (JP)		
(74) 代理人 弁理士 青山 葵, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)		

(54) Title: METAL ELECTRODE MATERIAL, CAPACITOR USING METAL ELECTRODE MATERIAL, AND METHOD OF MANUFACTURE

(54) 発明の名称 電極金属材料、これを用いたキャパシタ及びそれらの製造方法



(57) Abstract

There are provided a metal electrode material used in contact with electrolyte such as in a battery and a capacitor, and a valve-acting metal used as a material of capacitors and capable of reducing the internal resistance of capacitors. The metal electrode material comprises a valve-acting material and a lot of carbon particles on the surface of the valve-acting material. The carbon particles are exposed and fixedly attached to the surface. When the metal electrode material is coated with an activated carbon layer and used for the double-layer electrode of an electric double layer capacitor, carbon particles on the surface ensure electrical conduction between the activated carbon layer and the valve-acting metal. Surface corrosion of the valve-acting metal may not reduce the internal resistance of the electrodes, but reduce the internal resistance of the capacitor, resulting in an increase in capacitance.

(57)要約

この発明は、電池やキャパシタなど、電解液と接触的に使用される電極金属材料とにこれを用いるキャパシタについて、キャパシタの内部抵抗を小さくし得る弁金属材料を提供する。電極金属材料は、弁金属材料とこの表面内に含まれる多数のカーボン粒とから構成され、さらに、該カーボン粒が弁金属材料の表面上に露出するように表面内に固結される。電極金属材料は、活性炭素層が被着形成されて、電気二重層キャパシタの二重層電極に利用され、表面に含まれる炭素粒子が、活性炭素層との弁金属電極との導通を補償するので、弁金属の表面酸化によっても、電極の内部抵抗は減せず、キャパシタの内部抵抗を低下させ、静電容量を増加させる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドavia	TJ タジキスタン
BF ブルガリア・ファン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルケニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニティ・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 美國
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジニノヴゴロド	YU ユーロースラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG ケルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

明細書

電極金属材料、これを用いたキャパシタ及びそれらの製造方法

5 技術分野

この発明は、電池やキャパシタなど、電解液と接触的に使用される電気部品用の電極金属材料、特にこれを用いたキャパシタ、及びこれらの製造方法に関する。

背景技術

10 電解液と接触して使用される電気部品においては、例えば、現在、電気二重層キャパシタや電解コンデンサがある。電気二重層キャパシタは、3V程度までの充電が可能な大容量キャパシタとして、マイクロコンピュータ、メモリ素子、タイマーなどに使用されているバックアップ用電源としての利用がある。

15 電気二重層キャパシタは、一般には、一対の分極性電極、ないし二重層電極、が絶縁性セバレータを介して対面されて配置され、電極間には電解液が含浸されている。電極は、支持体と集電体を兼ねた弁金属の電極金属材料の表面に活性炭層を形成することによって構成されている。

20 電気二重層キャパシタには、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒にテトラエチルアンモニウム塩などの電解質を添加した有機溶液系の電解液を用いたものがある。従来の有機溶液系の電解液を利用した電気二重層キャパシタの例については、容器内に一対の電気二重層電極が捲回されて容器に収容される型と、一対の電気二重層電極が積層される型とがあり、何れも米国特許U.S.P 5 150 283号に開示されている。

25 捲回型においては、図7において、電極金属材料1には、厚さ20~50μmのエッチングされたアルミニウム箔が用いられ、また、電気二重層電極3については、活性炭粉末に所望の結合剤及び導電剤を混合した混合粉末からペーストが得られ、ペーストから上記金属箔上に塗膜が成形されて、活性炭を主成分とした活性炭素層30(即ち、分極性電極)が用いられる。

一対の電気二重層電極3、3には、電極金属材料1にはそれぞれリード6が取

り付けられ、これらの電極 3、3 はセパレータ 5 を介して対面するように捲回される。電気二重層電極は、電解液の中で真空引きにより電解液を活性炭素層 30 とセパレータ 5 とに含浸させ、アルミニウムケース 70 に挿入し、パッキン 8 を用いて開口部 7 がシールされている。この電気二重層キャパシタは、電解液には、
5 例えば、有機溶媒としてプロピレンカーボネートと、また、電解質には、テトラエチルアンモニウム塩とが利用されてきた。

さらに、ボタン型の電気二重層キャパシタは、図 9 及び図 10 に概要を示すが、
弁金属材料のディスク状シート 1 には、活性炭素層 30 が接合されて、一対の二
重層電極 3 が形成され、絶縁性のセパレータ 5 を介して対面するように配置され、
10 2つ合わせの金属容器内に収容される。2つの二重層電極は、それぞれの弁金属
材料シートが、金属容器の下底部 60 と上蓋部 61 との内面側に接合され、下底
部と上蓋部は、その周縁部で、絶縁性のリングパッキン 69 により水密的に互い
に接合され、容器内は、非水性の電解液が、二重層電極及び活性炭素層に充足す
るよう充填されている。非水性の電解液は、例えば、上記と同様に、プロピレ
15 ンカーボネートにテトラエチルアンモニウムバーコロレイトを添加した溶液が利
用されている。

非水性の電解液を使用するキャパシタには、電解キャパシタが知られている。
陽極は、弁金属の箔の化成処理により誘電体皮膜が形成され、陰極側は、弁金属
の箔がそのまま使用されて、通常、両電極が対面状態で、コイル状に捲回され、
20 電解液の共存下で、容器中に密閉されている。

従来の電気二重層キャパシタでは、分極性電極を膜形成する弁金属のシートな
いし箔には、取り扱い中に、電極構造を構成する弁金属材料固有の自然酸化被膜
が存在するため、これをを利用して電極構造を構成すると、図 6 に模式的に示すが、
25 薄い絶縁性の酸化皮膜 4 が弁金属材料であるアルミニウム箔 1 と分極性電極 3 と
の界面に形成されていることが多かった。

また、上記の非水系電解液は、わずかであるが、水分と酸素を含むもので、キ
ャパシタの使用中に、電極構造を構成する弁金属材料が電解液中の水分と反応し
て、金属の表面が酸化されていた。このため、この種の金属を用いた電気二重層
キャパシタは、長期に使用すると、次第に等価直列抵抗 (E S R) 、即ち、電源

の内部抵抗が大きくなり、また、静電容量も小さくなることがあった。

このような電極の金属部の酸化による問題は、上記のボタン型の電気二重層キャパシタにおいても同様に生じていた。

さらに、非水系電解液を使用する電解キャパシタは、陽極にはアルミニウムなどの弁金属上に陽極酸化により形成された誘電体絶縁層を備え、電解液と直接接觸する陰極にもアルミニウムなどの弁金属が使用されるが、この場合には、陰極である金属の表面に、電解液中の水分に起因する酸化により酸化皮膜を生じ、これによるキャパシタの内部抵抗の上昇という同様の問題を生じていた。

10 発明の開示

本発明の目的は、以上の問題に鑑み、キャパシタ内で非水系電解液と接触状態で使用される電極を構成し得て、且つ、キャパシタの内部抵抗を小さくし得る弁金属材料を提供することを目的とする。

本発明の別の目的は、非水系電解液と接触状態で使用される電極を構成して、
15 上記のようなキャパシタの内部抵抗を小さくし得る弁金属材料の製造方法を提供するものである。

本発明の別の目的は、非水系電解液と接触状態で使用される電極を構成する金属材料に関連した抵抗変化を抑制して、内部抵抗を小さくし得るキャパシタを提供するものである。

20 本発明の更なる目的は、非水系電解液と接触状態で使用される電極を構成する電極金属材料に関連した抵抗変化を抑制して、内部抵抗を小さくし得るキャパシタを製造する方法を提供するものである。

本発明の電極金属材料は、表面にカーボン粒子を含有した弁金属材料から形成され、電極を構成する。カーボン含有金属材料のカーボン粒子が、電極金属材料とこれに接觸すべき導電体（電解液も含む）との電気的接続を確保する。

カーボン含有金属材料は、詳しくは、弁金属材料と、弁金属材料の表面内に固定され且つ表面に露出する多数のカーボン粒と、から成る。本発明は、特に、カーボン粒を弁金属材料の表面上に露出するように、わずかに、突出させ、接觸すべき導電体との導電性と接着性を高める。

本発明の電極金属材料は、非水系電解液と接触的に使用される電極構造に使用される。このようなカーボン含有弁金属材料は、それ自体が、電解液に接触する電極であってもよいし、また、カーボン含有弁金属材料の表面上に皮膜されて形成された活性炭素層、即ち、分極性電極を有してもよい。前者は、電解キャパシタの陰極に対応して、後者は電気二重層キャパシタの二重層電極に相当する。

カーボン含有金属材料は、電解キャパシタ内では、表面内に露出するカーボン粒子が、電解液に直接接觸して、金属材料と電解液との導電性を確保する。カーボン含有弁金属材料は、電気二重層キャパシタ内では、その表面内に露出するカーボン粒子が、活性炭素層に直接接觸することを可能にして、金属材料と活性炭素層との導電性を確保する。何れの場合も、カーボン含有弁金属材料は、電解液に接觸して、その金属性表面が、電解液中の含有水分などにより酸化されても、上記の導電性に変化がほとんど生じない。

詳しくは、本発明の弁金属材料は、該多数のカーボン粒が弁金属材料の表面上に突出するように表面内に固結されたものが採用される。このために、弁金属材料の表面が、カーボン粒子が突出する程度に削除されたものが好ましい。これにより、弁金属材料の表面上の凹凸形状が、活性炭素層との導電性を確保し、同時に、活性炭素層との接着力を強化する。

更に、詳しくは、弁金属材料の該金属表面は不動態皮膜により被覆されて、これにより、弁金属材料の金属性表面は導電性を失うが、安定して電解液と接觸による酸化を防止し、且つ、炭素粒子による安定した導電性を長期にわたり確保することができる。

本発明の弁金属材料は、シートに成形され得る。ここに、シートの語は、プレート、シート、フィルム及び箔を含むものとする。弁金属材料は、所望形状の薄肉の他の成形品も利用される。

シートその他の成形品は、その少なくとも片面にカーボン粒子を含有する。成形品の両面にカーボン粒子を含有してもよい。

本発明の電極用の弁金属材料は、金属表面に多数のカーボン粒子を圧入することにより達成される。カーボン粒子の圧入には、金型によるプレス又はローラによるローリングが採用される。本発明の電極用の弁金属材料の製造方法においては、

弁金属の粉末原料をカーボンと混合状態で、半溶解する過程を設け、加圧して緻密な金属塊とする。金属塊には、内部に分散されたカーボン粒子を含むので、これを鍛造ないし圧延して所望形状の成形品に成形され、後に、成形品の表面にカーボン粒子が露出させられる。

5

図面の簡単な説明

本発明を以下の図面を参照して使用際に述べる。

図1は、本発明によるカーボン粒子を弁金属シート表面に固着させたカーボン含有弁金属材料の一例を示す模式的断面図を示す。

10 図2は、本発明によるカーボン含有弁金属材料の他の例を示す模式的断面図を示す。

図3は、本発明によるカーボン含有弁金属材料の他の例を示す模式的断面図を示す。

15 図4は、本発明により、弁金属シートの両面にカーボン粒子を固着させたカーボン含有弁金属材料の例を示す模式的断面図を示す。

図5は、本発明によるカーボン含有弁金属材料を利用した電気二重層キャパシタに使用される二重層電極の模式的な部分断面図を示す。

図6は、従来の電気二重層キャパシタに使用された二重層電極の模式的な部分断面図を示す。

20 図7は、捲回型電気二重層キャパシタの模式的な部分切欠き斜視図を示す。

図8は、本発明によるカーボン含有弁金属材料を利用したボタン型電気二重層キャパシタに使用される二重層電極の模式的な部分断面図を示す。

図9は、ボタン型捲回型電気二重層キャパシタの模式的な断面図を示す。

25 図10は、ボタン型捲回型電気二重層キャパシタの模式的な部分切欠き斜視図を示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の電極用の弁金属材料は、上述のように、弁金属材料の表面上にカーボン粒子を含有させたものであるが、弁金属には、表面の不動態を形成する金属か

ら選ばれ、例えば、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウムなどの金属が利用できる。また、これらの元素を含んで弁作用を生じる合金、例えば、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとパナジウムとを含むチタン系合金、バラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれる。最も好ましいのは、アルミニウム、特に、高純度アルミニウムである。

電極金属材料は、所望厚みの成形体、例えば、シートに成形されている。シートの厚みは、キャバシタの種類により、また電極の種類に依存するが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ 5 mm の範囲が採用される。一般に捲回型の電気二重層キャバシタと電解キャバシタには、可撓性と捲回数の確保のために厚み $50\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ の金属箔が好ましく利用される。他方、ボタン型など、電気二重層キャバシタにおいては、弁金属材料は、それが容器の壁部、底部などの一部を兼ねるときは、これらの強度を確保するために、厚みを大きくして、例えば、 $0.50\sim 3.0\text{ mm}$ 程度の厚みを有するのが好ましい。

尤も、強度を確保する基材金属プレートに上記の薄い弁金属がクラッドされ、カーボン粒子がクラッド弁金属に含有されてもよい。このような基材金属には、耐食性の大きい金属又は合金、例えば、ニッケル、ステンレス鋼が利用できる。

他方のカーボン粒子は、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンの粒子が利用される。カーボンブラックには、一例として、アセチレンブラックが利用できる。さらに、カーボン粒子は、活性炭の粒子でもよい。

カーボン粒は、 $0.01\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の粒径を有することが望ましく、特に、 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲がよい。カーボン粒には、また、粒状、顆粒状、纖維状のうちの1つの形状を有することができる。纖維状カーボン粒は、上記の $0.1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の粒径とは、纖維長を言うものとする。

カーボン粒子の含有量は、弁金属材料の表面全体に占めるカーボンの面積占有率で、 $5\sim 90\%$ であるのが適当である。カーボンの占有率が 5% 未満では、十分に表面での接触抵抗を下げるることは困難かも知れない。カーボンの占有率は高いほうが好ましいが、カーボンの占有率 90% を超えると、圧入法で弁金属表面に圧入されたカーボン粒子を安定に担持するのが困難になる。好ましくは、カ-

ポンの表面占有率は、20～75%、特に、30～60%の範囲がよい。

前記弁金属材料は、粗い表面であるのが好ましい。特に、金属の表面よりわずかに、カーボン粒が突出されているのが好ましい。カーボン粒子の突出は、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより得られる。多数のカーボン粒の露出は、電気二重層電極構成のための活性炭層の接触頻度を高めることができ、さらに、アンカー効果により活性炭層を強固に定着することができる。

図1には、シート状の弁金属材料10の片面にほぼ粒状のカーボン粒子2が圧入されたカーボン圧入金属材料1を示している。この図は、カーボン粒子2は、金属材料の表面に一部が埋め込まれ、残りが突出している例を模式的に示している。

図2は、同様の図であるが、カーボン粒子2は、潰されて、全部が金属材料の表面に埋められている状態を観念的に示している。カーボン圧入金属材料1は、しかしながら、カーボン粒子の表面が、金属材料の表面に露出していて、導電性の確保に利用できる。このような状態は、比較的軟質のカーボン粒子を強く押圧した場合に生じるであろう。

図3は、上記の図2に示すカーボン圧入金属材料1を、電解エッチングにより金属性表面11を削除して、結果として、カーボン粒子を突出させたことを示している。図4は、弁金属材料のシートの両面に圧入したカーボン粒子をエッチング処理により突出して形成させたことを示している。

さらに、粗い表面は、カーボン含有金属材料の表面全体がブラストされた表面でもよい。ブラストは、弁金属材料の直接の粗面化と、カーボン粒子の露出を実現することができ、活性炭層を強固に定着し、接触抵抗を低下させる。

カーボン含有金属材料は、その金属材料の表面（例えば、図3と図4の金属性表面11、参照）に不動態皮膜が形成されているのが好ましい。不動態は、電極としての使用中に、電解液中の水分が存在しても、弁金属材料の表面の酸化ないし腐食を防止し、カーボン粒子の存在による導電性には影響を与えることなく、電極の一層の安定化を図ることができる。

不動態は、そのキャパシタの使用電圧に耐える厚みがあればよく、例えば、定格2.5～3.5Vの電気二重層キャパシタでは、4～5Vの耐圧に対応する皮

膜厚みでよい。この場合、弁金属材料は、60Å以上の不動態厚みが備えられる。

多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含む弁金属材料からなる電極金属材料を製造するためには、いくつかの方法が採用される。

第1の方法は、弁金属粉末とカーボン粉末との混合物を容器中で加熱加圧することによって塊状の弁金属塊にカーボン粉末を含有させるものである。この方法は、さらに、この過程で製造された炭素含有弁金属塊を、所望形状の弁金属材料に塑性加工する過程とを含む。塑性加工の過程は、熱間又は冷間での鍛造や圧延が利用されることでき、所望の厚みのシートその他の成形品を得る。

第2の方法は、弁金属材料の表面上に分散させたカーボン粉末に加圧することにより、弁金属表面中にカーボン粒を圧入させるカーボン粉末含有過程を含む。

上記カーボン粒含有過程は、弁金属材料の表面上にカーボン粒を圧入する金型によるプレス法によることもできる。金型は、硬質な平板などでもよい。

また、上記カーボン粒含有過程が、弁金属材料の表面上にカーボン粒を圧入するローラによる転動法によることもできる。両方法のいずれでも、カーボン粒子は、弁金属材料の表面上に圧入されて、固定されることができる。

この第2の方法において、所望厚みの弁金属材料のシートの表面にカーボン粒子の圧入が成される。上記カーボン粒含有過程は、金属材料表面上に垂直方向に $0.5 \sim 10000 \text{ kg/cm}^2$ の面圧を加えることによって、実施できる。この圧力は、弁金属の表面での硬さ、カーボン粒子の硬さに依存して決められる。

また、このカーボン粒含有過程過程が、弁金属のブランクから所望形状の成形品にプレス又は段造の成形加工する過程を兼ねてもよい。即ち、この場合は、上記のカーボン粒含有過程が、弁金属の塊状材料の熱間又は冷間加工の工程で行われる。この過程は、熱間又は冷間で、鍛造又は圧延して、弁金属材料を圧下する際に、同時に、カーボン粒を鍛造面又は圧延面に圧入させる。

本発明の製造方法は、カーボン粒圧入過程の後に、さらに、前記弁金属表面を粗面化されるのが好ましい。そのために、望ましくは、製造方法は、カーボン粒含有過程の後に、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含む。この処理により、表面上に露出していたカーボン粒子は、表面から突出して且つ、粗面化し、さらに、表面下にわずかに埋没して

いた炭素粒子を表面上に露出させることができる。多数のカーボン粒の露出は、電気二重層電極構成のための活性炭層の接触頻度を高めかつ、アンカー効果により活性炭層を強固に定着することができる。

5 製造方法が、カーボン粒含有過程の後に、更に、blast処理を行うことにより表面にカーボン粒子を露出させる過程を含む。この方法においても、blastによる直接の粗面化と、カーボン粒子の露出を実現することができる。

10 製造方法は、上記のカーボン粒露出過程の後に、金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含むのが好ましい。皮膜の形成は、カーボン含有金属材料を酸化性雰囲気で、例えば、空气中で加熱して酸化させる方法が利用される。他の方法は、カーボン含有金属材料を陽極酸化させる方法である。不動態厚みは、例えば、定格2.5～3.5Vの電気二重層キャパシタでは、4～5Vの耐圧に対応する皮膜厚みでよい。この場合、弁金属材料は、60Å以上の不動態厚みを備えられる。

15 本発明のキャパシタには、電気二重層キャパシタと電解キャパシタを含むが、何れも、非水系の電解液を使用し、弁金属材料が電解液に接触して使用されるキャパシタである。

20 電気二重層キャパシタにおいては、捲回型のキャパシタが、図7に概要で示されている。捲回型のキャパシタには、可撓性の電気二重層電極が使用され、この電極は、弁金属として薄い弁金属箔とこの箔の両面に接着された活性炭素層とから構成される。箔の表面には、多数の炭素粒子が表面に露出するように固着され、活性炭素層と接触している。

25 一対の電気二重層電極は、セバレータを間に挟んで、捲回されて、非水系の電解液により含浸された状態で、容器内に密封されて、電気二重層型のキャパシタを構成する。電解液には、水を含まない有機溶剤と、このような溶剤に溶けて解離し得る塩が利用される。例えば、プロピレンカーボネートを溶媒にして、電解質としてテトラエチルアンモニウムパークロレイトを添加した溶液が挙げられる。

活性炭素層は、活性炭素粉末をペースト状にして弁金属箔上に適用して薄膜に形成されている。このためのペーストは、例えば、活性炭素粉末と、必要により導電性カーボン粉末と、適当なバインダー、例えば、セルロース、フッ素系樹脂

などの混合物を水その他の溶剤と共に混練して得られる。塗着されたペースト膜は、その弁金属箔とともに、適当に乾燥され、加熱されて、バインダーを硬化させて、定着されて、電気二重層電極を得る。

一对の電気二重層電極は、それぞれリードが接続され、更に、セパレータを電極間に挟んで、捲回されて、コイルを得る。セパレータには、例えば、ガラス織維の織布ないし不織布など、絶縁性で且つ通水性の薄い適当な材料が利用される。

電気二重層電極とセパレータとから成るコイルには、電解液が含浸され、有底の金属容器に装入され、開口部がシール材によりシールされる。リードは、シール材を貫通して外部に導出される。

上記の電極構造により、図5に示すように、電気二重層キャパシタの電極金属材料1の箔状の金属材料10と分極性電極3との界面に存在する薄い絶縁皮膜4が存在しても、電極箔10から露出するカーボン粒子2の表面には酸化被膜ができないので、カーボン粒子によりところどころでカーボン粒子2による電気的導通を保つことができる。その結果、電気二重層キャパシタの等価直列抵抗（E S R）が小さくなり、また、導通箇所が増加することにより、静電容量も大きくなる。

ボタン型の電気二重層キャパシタは、図9及び図10に示されるが、本発明の弁金属材料のディスク状シート10には、活性炭素層30が接着層9を介して接合されて、一对の二重層電極3が形成されている。2つの二重層電極3は、絶縁性のセパレータ5を介して対面するように配置され、2つ合わせの金属容器60、61の内部に収容されている。

2つの二重層電極3、3は、それぞれの弁金属材料のシート1010が、金属容器の下底部60と上蓋部61との内面側に接合され、下底部と上蓋部は、その周縁部で、絶縁性のリングパッキン69により水密的に互いに接合され、容器内は、非水性の電解液が、二重層電極及び活性炭素層に充足するように充填されている。非水性の電解液は、例えば、上記と同様に、プロピレンカーボネートを溶媒にして、電解質としてテトラエチルアンモニウムバーカロレイトが添加された溶液が利用される。

このボタン型の電気二重層キャパシタの二重層電極3が、図8に示されている

が、活性炭素層30、即ち、分極性電極30には、活性炭素粒子や活性炭素繊維のシートが利用される。

例えば、活性炭素層30は、活性炭素粉末と溶媒と適当なバインダによりペースト状に調製され、このペーストから薄膜を形成してこれを乾燥固化することにより、活性炭素粒子を含むシートとされる。

活性炭素繊維のシートについては、活性炭素繊維には、例えば、フェノール系樹脂繊維の炭化過程で活性化された繊維などが利用される。活性炭素繊維から布が織られて、シートにされる。

二重層電極3は、上記の活性炭粒シート又は、活性炭素繊維シートが、所望形状のシート片に打ち抜き成形され、弁金属材料シートのカーボン含有側に接合されて、組み立てられる。通常は、接合は、導電性を有する有機接着剤9でなされる。

導電性接着剤は、化学的に活性炭素繊維などのシートと弁金属材料シートとの両者を強固に接合する。さらに、この接着剤9は、弁金属材料側の炭素粒子と活性炭素側の繊維ないし粒子の一部とを電気的に結合する。弁金属材料側の炭素粒子2は、接着剤層9を介して、二重層電極3での導電性を確保して、電源としてのキャパシタとしての内部抵抗を低下させる。

本発明は、また、陰極に弁金属材料のシートを利用した非水系電解キャパシタが含まれる。電解キャパシタは、陽極として、表面に絶縁性の非常に薄い高誘電体層を備えた弁金属シートを利用し、陰極として、表面にカーボン粒子を含有した弁金属シートを利用する。陽極と陰極の両シートは、対面しながら捲回または集積されて、容器中に収容され、容器内の電解液に浸漬されている。

この電解キャパシタの電解液が、例えば、エチレングリコール系の溶剤に適当な無機塩ないし有機塩を加えて調整されるが、電解液中に少量の水が存在しても、弁金属材料の金属性表面が酸化されるだけで、炭素粒子は電解液と接触して導通を確保することができる。従って、長期使用によっても電解キャパシタの容量が低下したり内部抵抗が増加する可能性は極めて少なくなる。

実施例

[実施例 1]

弁金属として、厚さ 20 μm、フォアー 9 級の高純度アルミ箔が使用された。電極金属材料は、金属箔の表面に平均粒径 2 μm のアセチレンブラックを表面の単位面積当たり、金属箔に対する重量比で、50 % の量で、均一に分散され、次いで、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に 100 kg/cm の線圧力を加えることによって製造され、これにより、アルミ箔表面に多数のカーボン粒子が圧入されたカーボン埋込み金属箔が得られた。

[実施例 2]

電極金属材料は、同様に、厚さ 20 μm、フォアー 9 級の高純度アルミ箔の表面に平均粒径 2 μm のアセチレンブラックを同様に重量比で 50 % 量均一に分散させ、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に 100 kg/cm の線圧力を加えることにより、製造され、アルミ箔表面に多数のカーボン粒子が圧入された。その後、このカーボン埋込み金属箔は、硝酸系のエッティング液中で電解エッティングされて、表面にカーボンを露出させた。

[実施例 3]

弁金属材料、同様に、厚さ 20 μm、フォアー 9 級の高純度アルミニウムのエッチド箔の表面に粒径 10 μm のフェノール樹脂系活性炭を重量比で 20 % の量で均一に分散され、圧延ローラによって箔表面鉛直の方向に 100 kg/cm の圧力を加えることによりアルミ箔表面に多数のカーボン粒子を圧入させた。その後、このカーボン埋め込み金属箔は、プラスト処理を行い表面にカーボン粒子を露出させた。

これらの実施例 1 ~ 3 の電極用のカーボン埋め込み金属箔は、電気二重層キャパシタの組み立てに提供された。二重層電極を形成するために、カーボン埋め込み金属箔には、活性炭素含有ペーストが塗着された。ペーストは、粒径 5 μm のフェノール樹脂系の活性炭粉末、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩 ($C_6H_9O_5CH_2CO_2NH_4$)_n 及びアセチレンブラックを 10 : 1. 2 : 2 の重量比に混合した混合粉末から、この混合粉末に対して重量比で 3 倍量のメタノールと 5 倍量の水とを加えて混練することによって、調製された。電極

金属材料の箔がこのペーストに15秒間浸されて、金属箔1上にペーストの皮膜を形成した。その後、空气中100°Cで1時間乾燥されて、活性炭素層（分極性電極）が形成されて、次いで、25mm×400mmの寸法に2枚に切断して二重層電極を1組得た。

5 続いて、二重層電極にアルミニウムリード6が取り付けられ、2枚の二重層電極が、セバレータ5を介して対面するように配置し、次いで、捲回されて、コイルを得た。コイルは、プロピレンカーボネートにテトラエチルアンモニウムバークロレイトを0.5mol/l添加した電解液に浸漬され、真空引きすることにより、電解液が二重層電極3及びセバレータ5に含浸された。その後、アルミニウムケース7に挿入し、パッキンを用いて封口し、電気二重層キャパシタが得られた。

[実施例4]

弁金属材料は、実施例1と同様にして表面に炭素粒子を圧入して形成された。弁金属材料は、硝酸系のエッチング液中で電解的にエッチングされて、表面にカーボン粒子が露出され、次いで、大気中で400°C、2分間の酸化処理された。

弁金属材料は、実施例1と同様にして、活性炭素層がその表面に形成されて、二重層電極とし、電気二重層キャパシタを得た。

[実施例5]

弁金属材料は、実施例3と同様にして、粒径10μmのフェノール樹脂系活性炭を均一に加えた厚さ20μmのアルミ箔を、プラスト処理を行い表面にカーボンを露出させた。

二重層電極を形成するために、弁金属材料の箔にペーストが塗着された。ペーストは、粒径5μmのフェノール樹脂系の活性炭粉末、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩及びアセチレンブラックを10:1, 2:2の重量比に混合した混合粉末から、この混合粉末に対して重量比で3倍量のメタノールと5倍量の水とを加えて混練することによって、調製された。電極金属材料箔がこのペーストに15秒間浸されて、金属箔1上にペーストの皮膜を形成した。その後、空气中180°Cで1時間乾燥されて、活性炭素層（分極性電極）が形成されて、次いで、25mm×400mmの寸法に2枚に切断して二重層電極を1組得た。

二重層電極は、続いて、上記実施例と同様にして、電気二重層キャパシタの組み立てに使用された。

[実施例 6]

5 弁金属材料は、実施例 3 と同様にして、粒径 10 μm のフェノール樹脂系活性炭を均一に加えた厚さ 20 μm のアルミニウム箔が利用して、プラスト処理を行い表面にカーボンが露出された。さらに、この弁金属材料は、大気中で 400 °C、2 分間の酸化処理された。

10 二重層電極を形成するために、得られたカーボン含有弁金属材料の箔にペーストが塗着された。ペーストは、長鎖方向に 5 μm に切断したフェノール樹脂系の活性炭繊維、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩及びアセチレンブラックを 10 : 1, 2 : 2 の重量比に混合した混合粉末から、この混合粉末に対して重量比で 3 倍量のメタノールと 5 倍量の水とを加えて混練することによって、調製された。電極金属材料箔がこのペーストに 15 秒間浸されて、金属箔 1 上にペーストの皮膜を形成した。その後、空気中 180 °C で 1 時間乾燥されて、活性炭素層が形成されて、次いで、25 mm × 400 mm の寸法に 2 枚に切断して 15 二重層電極を 1 組得た。続いて、上記実施例と同様にして、電気二重層キャパシタを得た。

[実施例 7]

20 弁金属材料は、実施例 1 と同様にして、粒径 10 μm のフェノール樹脂系活性炭を均一に加えた厚さ 20 μm のアルミ箔が使用された。

25 ベーストのための混合粉末は、長鎖方向に 5 μm に切断したフェノール樹脂系の活性炭繊維、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩及びアセチレンブラックを 10 : 1, 2 : 2 の重量比に混合したものが用いられた。この混合粉末に対して重量比で 3 倍量のメタノールと 5 倍量の水とを加えてスラリー状の混合溶液を調整する。そして、集電体 1 をこの混合溶液に 15 秒間浸して、集電体 1 上に分極性電極 3 を製膜する。その後、空気中 180 °C で 1 時間乾燥し、25 m m × 400 mm に 2 枚切断して電極体を 1 組得る。上記実施例と同様にして、電気二重層キャパシタが得られた。

[比較例]

電極金属材料の箔は、カーボン粒子を含有しないで、厚さ 20 μm 、フォア-9 級の高純度アルミニウム箔が使用された。この弁金属材料は、塩酸 1. 0 N、硫酸 6. 0 N、およびりん酸を 4. 0 N 添加した水溶液に浸漬された後、アルミ箔を正極にして直流を印加してエッティングされ、実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタとされた。

これら実施例及び比較例のキャパシタが、2. 5 V 定電圧で充電 1 時間充電された。次いで、キャパシタは、100 mA 定電流で放電され、静電容量および ESR を測定した。さらに、キャパシタは、75 °C 恒温槽中で 2. 8 V 定電圧で充電された状態で、3000 時間保持されたあと、100 mA 定電流で放電され、同様にして静電容量 C と等価直列抵抗 ESR が測定された。その結果を表 1 に示した。

表 1

	表面処理	C (F)	ΔC (%)	ESR (mΩ)	ESR (%)
実施例 1	カーボン含有	27	-16.0	55	16.5
実施例 2	カーボン含有- エッティング	42	-5.5	28	4.0
実施例 3	カーボン含有- ブラスティング	48	-	32	-
実施例 4	カーボン含有- エッティング-酸化	40	-3.0	30	2.5
実施例 5	カーボン含有- ブラスティング-酸化	48	-6.2	32	4.5
実施例 6	カーボン含有- ブラスティング-酸化	45	-3.0	34	2.8
実施例 7	カーボン含有	35	-18.5	60	14.8
比較例	-	20	-27.5	80	22.0

表 1 中の ΔC と ΔESR とは、初期 C と ESR に対する上記条件下での 3000 時間後の C と ESR の変化率をそれぞれ示している。

表 1 から明らかなように、実施例のカーボン含有弁金属材料を用いた電気二重層キャパシタは、比較例のものより静電容量が大きく、ESR が小さくなることが理解される。これは、カーボンを加えた電極箔を用いることにより、電極箔表

面にカーボンが露出し、電極箔と分極性電極と間の界面に導通を保つことが可能になるためである。さらに、この表からは、カーボン含有弁金属材料の表面に、エッチングまたはプラスティング処理を施して粗面化すこと、特に、酸化処理をして不動態化することにより、静電容量とESRの時間的安定性が高くなることが見出される。

本発明の電極金属材料は、非水系電解液に接触するキャパシタの電極構造に使用されるものであるが、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含むので、電極金属材料が接合される活性炭素などの炭素電極部材ないしは電解液との電気的接続が確保され、安定した電極構造を提供することができる。この電極金属材料は、電解液中の水分の存在化で使用されても、電極機能の劣化が生じない。

さらに、電極金属材料は、該カーボン粒が弁金属材料の表面上に露出するよう表面内に固結することができ、電気的接続と共に、電極部材との接着の強化をもはかることができる。

また、電極金属材料は、弁金属材料の該表面は不動態皮膜により被覆されておれば、特に、長期安定的に、電極部材や電解液に対する大きな導電性が確保できる。本発明の電極金属材料は、活性炭素層が被着形成されて、電気二重層キャパシタの二重層電極として利用でき、低内部抵抗で、且つ大きな静電容量を発現することができる。

またこの電極金属材料は、非水系電解液に接触して、電解キャパシタの陰極として利用され、長期にわたって安定した導電性を有する陰極を構成でき、電解キャパシタの低内部抵抗で、且つ大きな静電容量を発現することができる。

産業上の利用の可能性

本発明の電極金属材料は、金属工業や電子部品材料の分野で製造することができ、電気二重層キャパシタ及び電解キャパシタの電極材料として利用することができる。さらに、本発明のキャパシタは、電子部品材料の分野で、電子部品として、広く製造して提供することができ、さらに、各種の電子機器に広い範囲に利用することができる。

請求の範囲

1. 非水系電解液に接触する電極構造に使用される電極金属材料において、
電極金属材料が、弁金属材料と該弁金属材料の表面内に固定され且つ表面に露
5 出する多数のカーボン粒とから成るカーボン含有金属材料であることを特徴とする
電極金属材料。
2. 該カーボン粒が弁金属材料の表面上に露出するように突出していることを特徴とする請求の範囲1の電極金属材料。
3. カーボン含有金属材料の金属表面が、不動態皮膜により被覆されている
10 請求の範囲1の電極金属材料。
4. 電極金属材料に活性炭素層が被着形成されて、電気二重層キャパシタの二重層電極が構成される請求の範囲1に記載の電極金属材料。
5. 電極金属材料が、非水系電解液に接触する電解キャパシタの陰極である
15 請求の範囲1に記載の電極金属材料。
6. 電極金属材料が、薄肉のシート形状を有する請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。
20
7. 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニア、
ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、バラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。
8. カーボン粒が、グラファイト又はカーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。
25
9. 前記カーボン粒が、活性炭から成ることを特徴とする請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。
10. 前記カーボン粒が、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒径を有することを特徴とする請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。
11. 前記カーボン粒が、粒状、顆粒状、繊維状のうちの1つの形状を有することを特徴とする請求の範囲1ないし5何れかに記載の電極金属材料。

12. 弁金属材料と該弁金属材料の表面に少なくとも表面内に含み且つ表面に露出する多數のカーボン粒とから成るカーボン含有金属材料である電極金属材料を製造する方法であって、

該方法が、弁金属粉末とカーボン粉末との混合物を容器中で加熱して加圧することによって塊状の弁金属材料にカーボン粉末を含有させる過程と、

得られた弁金属塊を所望形状に成形して、カーボン含有金属材料とする過程と、を含むことを特徴とする電極金属材料の製造方法。

13. 多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含む弁金属材料からなるカーボン含有金属材料である電極金属材料の製造する方法であって、

その方法が、弁金属材料の表面上に分散させたカーボン粉末に加圧することによって、弁金属材料表面中にカーボン粒を圧入させて、カーボン含有金属材料とするカーボン埋め込み過程を含むことを特徴とする電極金属材料の製造方法。

14. 上記カーボン埋め込み過程が、金型によりカーボン粒を圧入するプレス法を利用する請求の範囲13に記載の電極金属材料の製造方法。

15. 上記カーボン埋め込み過程が、ローラによりカーボン粒を圧入する転動法を利用する請求の範囲13に記載の電極金属材料の製造方法。

16. 上記のカーボン埋め込み過程が、弁金属材料の成形のための熱間又は冷間加工の工程で実施されることを特徴とする請求の範囲13ないし15何れかに記載の電極金属材料の製造方法。

17. 方法が、さらに、前記カーボン含有金属材料を粗面化する過程を含むことを特徴とする請求の範囲12ないし15に記載の電極金属材料の製造方法。

18. 製造方法が、カーボン含有金属材料を、さらに、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求の範囲12ないし15に記載の電極金属材料の製造方法。

19. 方法が、さらに、カーボン含有金属材料を、プラスト処理を行うことにより表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求の範囲12ないし15に記載の電極金属材料の製造方法。

20. 方法が、カーボン粒露出過程の後に、さらに、カーボン含有金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含む請求の範囲18に記載の電極金

属材料の製造方法。

21. 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、バラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求の範囲12ないし15何れかに記載の電極金属材料の製造方法。
5

22. カーボン粒が、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求の範囲12ないし15何れかに記載の電極金属材料の製造方法。
10

23. 前記カーボン粒が、活性炭から成ることを特徴とする請求の範囲12ないし15何れかに記載の金属材料の製造方法。

24. 前記カーボン粒が、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒径を有することを特徴とする請求の範囲12ないし15記載の金属材料の製造方法。

25. 前記カーボン粒が、粒状、顆粒状、繊維状のうちの1つの形状を有することを特徴とする請求の範囲12ないし15の電極金属材料の製造方法。
15

26. 1対の電極とこれらに接触する非水系電解液とから成るキャパシタにおいて、

少なくともいずれかの電極が、電極金属材料を含み、該電極金属材料が、弁金属材料と該弁金属材料の表面内に含まれ且つ表面に露出する多数のカーボン粒子とから成るカーボン含有金属材料であることを特徴とするキャパシタ。
20

27. 上記キャパシタが電気二重層キャパシタであり、上記1対の電極が、上記のカーボン含有金属材料と当該金属材料の表面上に該カーボン粒と接触して形成された活性炭素層とから成る電気二重層電極であることを特徴とする請求の範囲26に記載のキャパシタ。
25

28. 上記の弁金属材料が可撓性のシートであり、一対の電気二重層電極が、セパレータを介して相対面して捲回され、且つ、容器内に密封収容されて、捲回型電気二重層キャパシタとした請求の範囲27に記載のキャパシタ。

29. 一対の電気二重層電極の活性炭素層同士がセパレータを介して容器に

収容され、各弁金属材料が、互いに絶縁的に接合された容器の対応金属底部に接続されて、ボタン型電気二重層キャパシタとした請求の範囲27に記載のキャパシタ。

30. 上記弁金属材料が、上記容器の金属底部にクラッドされて一体化された請求の範囲29に記載のキャパシタ。

31. 上記のキャパシタが電解キャパシタであって、上記の電極金属材料を陰極とし、他方の電極金属材料が誘電体絶縁皮膜を備えて陽極とした請求の範囲26に記載のキャパシタ。

32. 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、バラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求の範囲26ないし31何れかに記載のキャパシタ。

33. カーボン粒が、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求の範囲26ないし31何れかに記載のキャパシタ。

34. 前記カーボン粒が、活性炭から成ることを特徴とする請求の範囲26ないし31何れかに記載のキャパシタ。

35. 前記カーボン粒が、 $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒径を有することを特徴とする請求の範囲26ないし31記載のキャパシタ。

36. 前記カーボン粒が、粒状、顆粒状、纖維状のうちの1つの形状を有することを特徴とする請求の範囲26ないし31のキャパシタ。

37. 弁金属金属材料の金属性表面に不動態皮膜が形成されている請求の範囲26ないし31に記載のキャパシタ。

38. 弁金属材料の表面上に形成された活性炭素層から成る一対の電気二重層電極と、両電気二重層電極を分離するセパレータと、電解液とからなる電気二重層キャパシタの製造方法であって、

該方法が、弁金属材料の表面に多数のカーボン粒を少なくとも表面内に含み且つ表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、

カーボン含有金属材料の表面に活性炭を含むペーストを適用する過程と、

ペースト塗膜を乾燥固化して、電気二重層電極とする過程とを含むことを特徴とするキャバシタの製造方法。

39. 該方法が、炭素粒子を含むカーボン含有金属材料を形成する過程後に、さらに、該金属材料に酸水溶液中で電解エッチングをしてカーボン粒子を金属材料の表面上に露出させる過程を含む請求の範囲38に記載のキャバシタの製造方法。
5

40. 電極金属材料の表面に形成した活性炭素層を有する一対の電気二重層電極が、一対の活性炭素層同士をセパレータを介して重積して容器に収容され、各電極金属材料が、互いに絶縁的に接合された容器の対応金属底部に接続されて成るボタン型電気二重層キャバシタの製造方法であって、
10

該方法が、電極金属材料として、弁金属材料の少なくとも表面内に多数のカーボン粒を含み且つ該表面に露出するカーボン含有金属材料を形成する過程と、

弁金属材料の表面に活性炭素層を適用して、電気二重層電極とする過程とを含むことを特徴とするキャバシタの製造方法。
15

41. 上記の方法は、予め上記弁金属材料が上記容器の金属底部にクラッドされて一体化する過程を含む請求の範囲40に記載の電気二重層キャバシタの製造方法。
20

42. 表面に誘電体絶縁皮膜を備えた弁金属材料の陽極と、弁金属材料から成る陰極とが、非水系電解液中で、対面して配置される電解キャバシタの製造方法であって、
25

該方法が、弁金属材料の少なくとも表面に多数のカーボン粒を含み且つ該表面から露出するカーボン含有金属材料を形成する過程を含み、該カーボン含有金属材料を陰極用の電極金属材料とすることを特徴とする電解キャバシタの製造方法。
30

43. カーボン含有金属材料を形成する過程が、弁金属材料の表面上に分散させたカーボン粉末に加圧することによって、弁金属材料表面中にカーボン粒を圧入させて、カーボン含有金属材料とするカーボン埋め込み過程を含むことを特徴とする請求の範囲38、40又は42に記載のキャバシタの製造方法。
35

44. 上記カーボン埋め込み過程が、金型によりカーボン粒を圧入するプレス法を利用する請求の範囲43に記載のキャバシタの製造方法。

45. 上記カーボン埋め込み過程が、ローラによりカーボン粒を圧入する転動法を利用する請求の範囲43に記載のキャパシタの製造方法。

46. 上記のカーボン埋め込み過程が、弁金属材料の成形のための熱間又は冷間加工の工程で実施されることを特徴とする請求の範囲44又は45に記載のキャパシタの製造方法。
5

47. 方法が、さらに、前記カーボン含有金属材料を粗面化する過程を含むことを特徴とする請求の範囲43に記載の電極金属材料の製造方法。

48. 方法が、カーボン含有金属材料を、さらに、酸性水溶液中で電解エッチングすることにより該表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求の範囲43に記載の電極金属材料の製造方法。
10

49. 方法が、さらに、カーボン含有金属材料を、blast処理を行うことにより表面にカーボン粒を露出させる過程を含むことを特徴とする請求の範囲44ないし46の何れかに記載の電極金属材料の製造方法。

50. 方法が、カーボン粒露出過程の後に、さらに、カーボン含有金属材料の金属性表面に不動態皮膜を形成する過程を含む請求の範囲48に記載の電極金属材料の製造方法。
15

51. 弁金属材料が、タンタル、アルミニウム、チタン、ニオブ、ジルコニウム、ビスマス、ケイ素、ハフニウム、ホウ素とすずとを含むチタン系合金、クロムとバナジウムとを含むチタン系合金、パラジウムとアンチモンとを含むチタン系合金、及び、チタンを含むアルミニウム系合金の中から選ばれた何れか一種であることを特徴とする請求の範囲44ないし46何れかに記載の電極金属材料の製造方法。
20

52. カーボン粒が、グラファイト、カーボンブラック等の導電性カーボンから成ることを特徴とする請求の範囲44ないし46何れかに記載の電極金属材料の製造方法。
25

図1

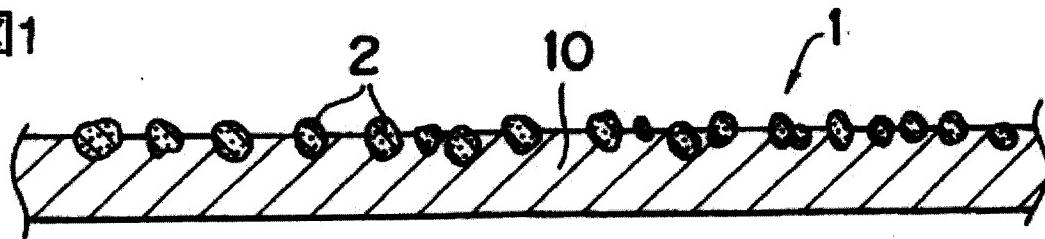


図2

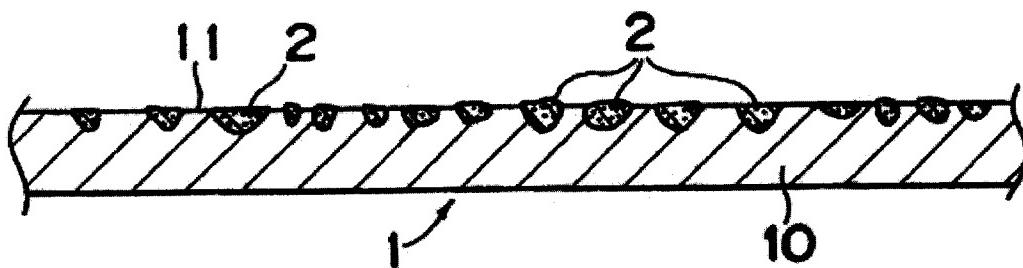


図3

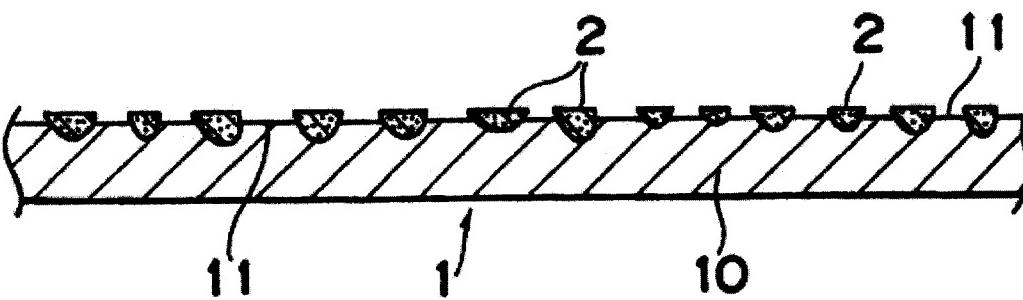


図4

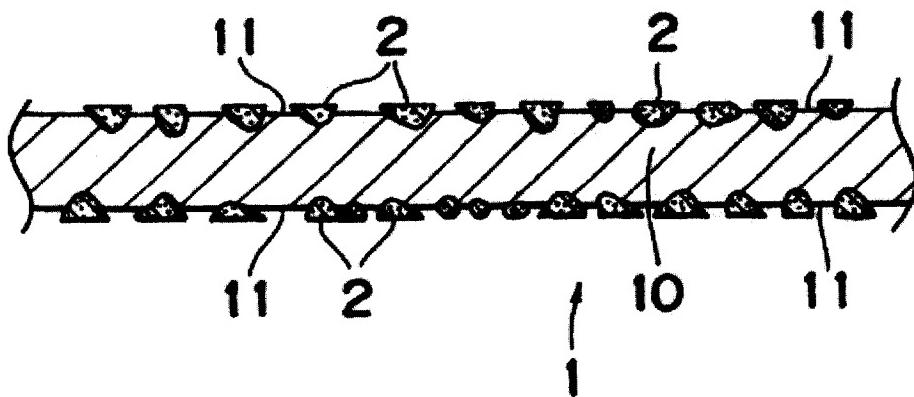


図5

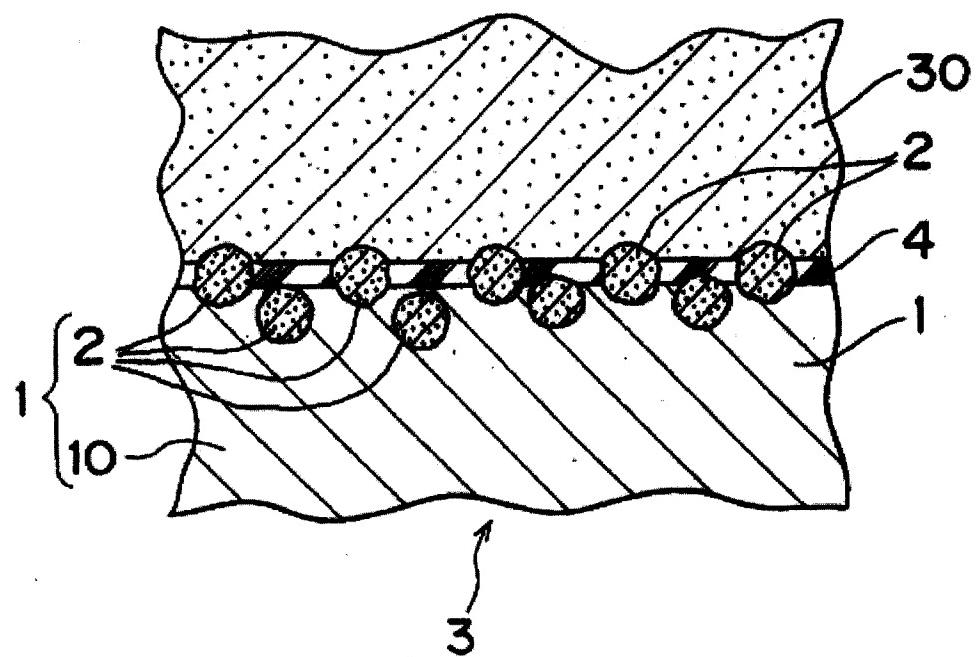


図6

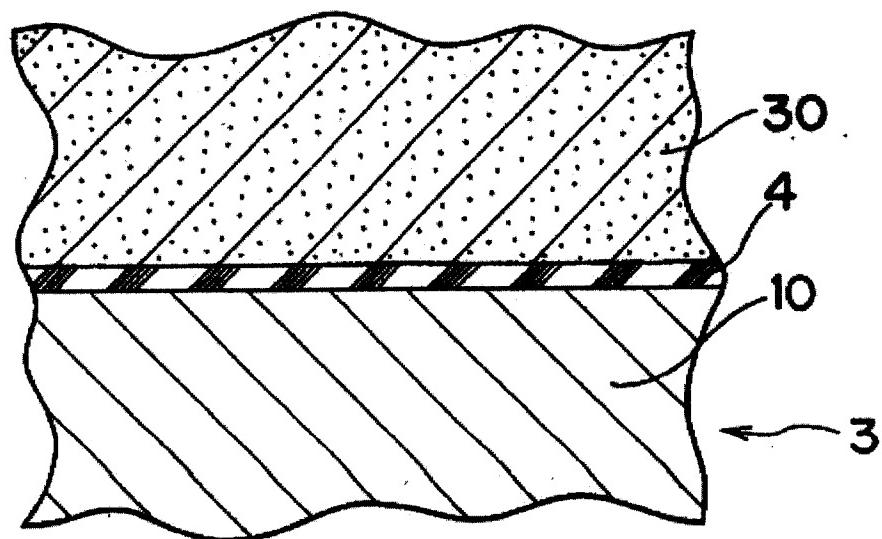


図7

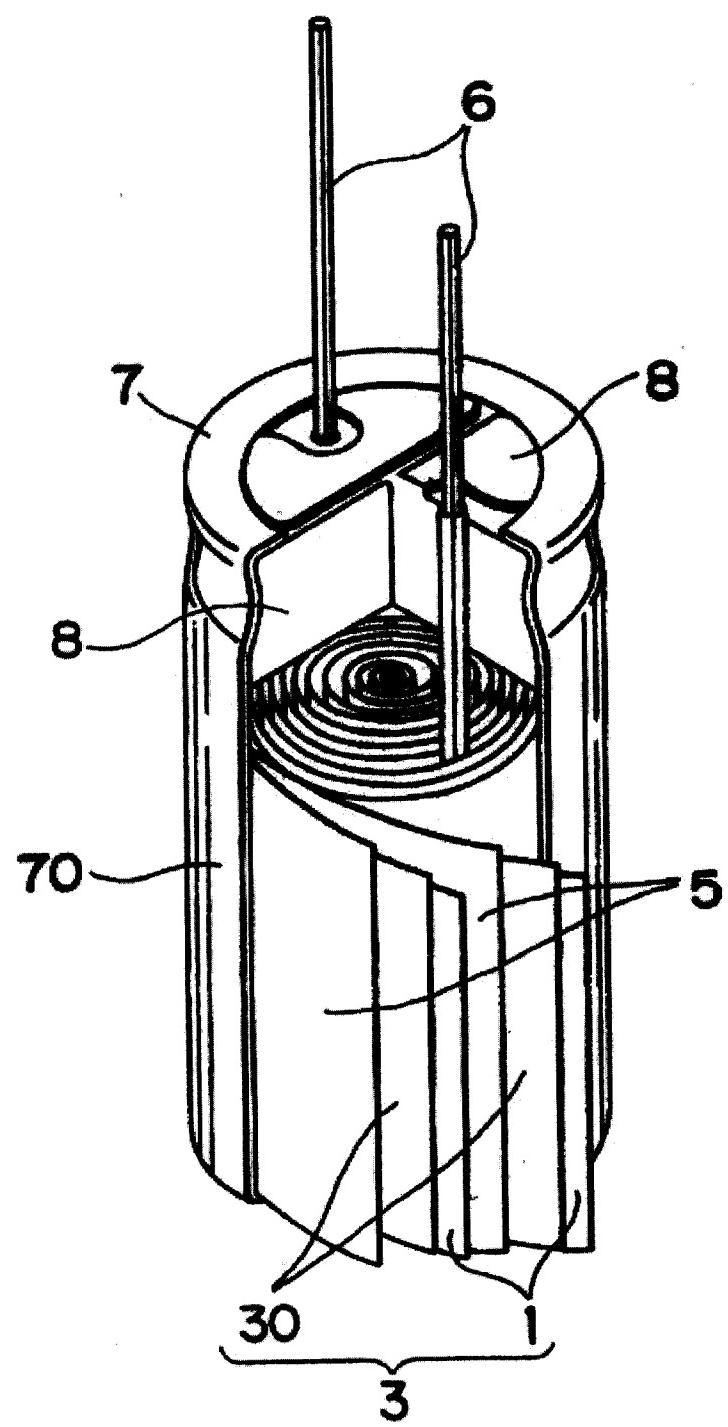


図8

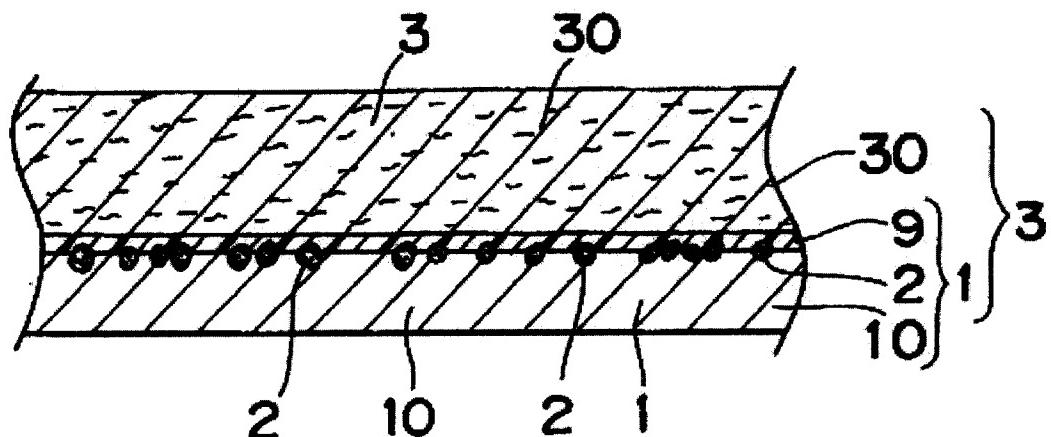


図9

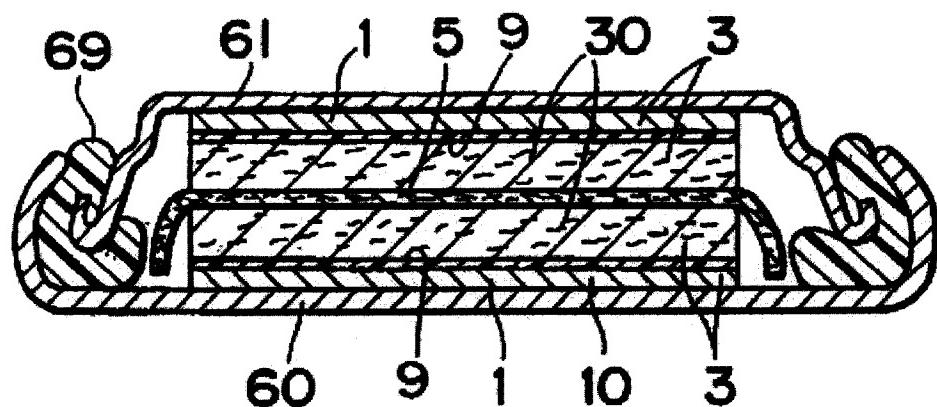
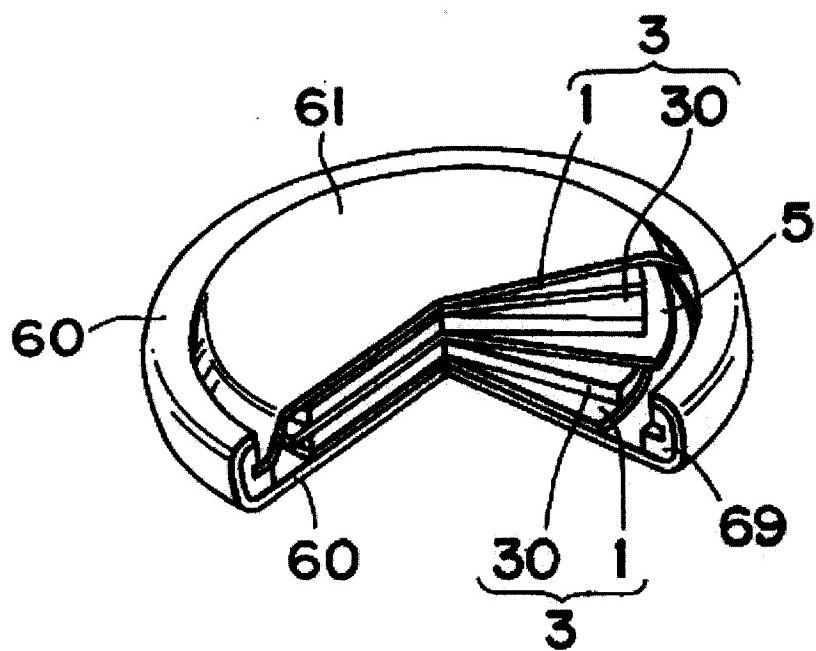


図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ H01G9/008, H01G9/04, 340

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ H01G9/008, H01G9/04, 340

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-320987, A (FDK Corp.), 8 December, 1995 (08. 12. 95), Claims ; Par. Nos. [0028] to [0031] ; Fig. 1 (Family: none)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52
Y	JP, 60-235419, A (Elna Co., Ltd.), 22 November, 1985 (22. 11. 85), Claims ; lower right column, line 14 to page 2, upper left column, line 11 (Family: none)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52
Y	JP, 2-186615, A (NEC Corp.), 20 July, 1990 (20. 07. 90), Claims ; page 2, lower left column, lines 5 to 15 ; Figs. 1, 3 (Family: none)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52
Y	JP, 52-26466, A (Hitachi Condenser K.K.), 28 February, 1977 (28. 02. 77), Claims ; page 1, lower right column, line 16 to page 2, upper left column, line 3 (Family: none)	5, 42

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
'E' earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 April, 1999 (20. 04. 99)	Date of mailing of the international search report 11 May, 1999 (11. 05. 99)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00228

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 1-134708 (Laid-open No. 3-73426) (Isuzu Motors Ltd.), Claims ; page 6, lines 1 to 9 ; Figs. 1, 2 (Family: none)	18, 19, 48, 49
A	JP, 9-134726, A (Nippon Glass Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20. 05. 97), Claims (Family: none)	1-52
A	JP, 6-342739, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 December, 1994 (13. 12. 94), Claims (Family: none)	1-52
A	JP, 64-9611, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 January, 1989 (12. 01. 89), Claims (Family: none)	1-52

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int C1' H01G9/008, H01G9/04, 340

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int C1' H01G9/008, H01G9/04, 340

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1999年

日本国実用新案登録公報 1996-1999年

日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-320987, A (富士電気化学株式会社), 8. 12 月, 1995 (08. 12. 95), 特許請求の範囲, 【002 8】-【0031】, 第1図 (ファミリーなし)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52
Y	J P, 60-235419, A (エルナ一株式会社), 22. 11 月, 1985 (22. 11. 85), 特許請求の範囲, 第1頁右下 欄第14行-第2頁左上欄第11行 (ファミリーなし)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52
Y	J P, 2-186615, A (日本電気株式会社), 20. 7月, 1990 (20. 07. 90), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第 5-15行, 第1, 3図 (ファミリーなし)	1-15, 17-19, 21-45, 47-49, 51, 52

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 20. 04. 99	国際調査報告の発送日 11.05.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 桑原 清 電話番号 03-3581-1101 内線 3623

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文獻の カテゴリー*	引用文獻名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 52-26466, A (日立コンデンサ株式会社), 28. 2月. 1977 (28. 02. 77), 特許請求の範囲, 第1頁右下欄第16行-第2頁左上欄第3行 (ファミリーなし)	5, 42
Y	日本国実用新案登録出願1-134708号 (日本国実用新案登録出願公開3-73426号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (いすゞ自動車株式会社), 実用新案登録請求の範囲, 第6頁第1-9行, 第1-2図 (ファミリーなし)	18, 19, 48, 49
A	JP, 9-134726, A (日本硝子株式会社), 20. 5月. 1997 (20. 05. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-52
A	JP, 6-342739, A (松下電器産業株式会社), 13. 1月. 1994 (13. 12. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-52
A	JP, 64-9611, A (松下電器産業株式会社), 12. 1月. 1989 (12. 01. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-52